云 南 植 物 研 究 8（1）：107—108，1986
Acta Botanica Yunnanica

马蹄香环烯醚萜类成分的分离鉴定

张人伟　吴华欣　李勤华

（云南省药物研究所）

THE ISOLATION AND IDENTIFICATION OF IRIDOIDS FROM VALERIANA JATAMANSI

Zhang Renwei, Wu Huaxin and Li Qinghua

(Yunnan Institute of Materia Medica, Kunming)

关键词　马蹄香；环烯醚萜类
Key words *Valeriana jatamansi*; Iridoids

马蹄香又名蜘蛛香，系败酱科缬草属植物（*Valeriana jatamansi* Jones），其根茎民间用于消化不良，小儿疳积，腹泻等。本品种的化学成分已报道含挥发油[1]，并具有抗心律失常作用[2]。国外学者从该种植物中分离鉴定了环烯醚萜类成分[5]，并具有镇静和改善协调能力的作用[4]，近来还报道有细胞毒作用[3]。

为了研究马蹄香的细胞毒及抗心律失常的成分，我们从其根的二氯甲烷提取物中，经硅胶柱层析分离得缬草醚酯（valtrate）（Ⅰ）和乙酰缬草醚酯（acevaltrate）（Ⅱ）两种已知环烯醚萜类成分。经药理筛选，缬草醚酯对宫颈鳞癌细胞，胃腺癌细胞，肺腺癌细胞均有杀伤作用，乙酰缬草醚酯具有改善心肌缺血作用。现将化学研究结果报道如下。

（Ⅰ）$R^1=R^2=COCH_2CHMe_2$
$Ac=COCH_3$
（Ⅱ）R^1或$R^2=COCH_2CHMe_2$
R_1或$R^2=COCH_2CMe_2OAc$
$Ac=COCH_3$

本文于1985年2月27日收到。

马蹄香根粉用二氯甲烷回流提取，提取液用1%碳酸氢钠溶液洗去酸性成分，回收二氯甲烷溶液，残渣进行硅胶柱层析，用石油醚（bp 30—60°C）和醋酸乙酯进行梯度洗脱，分别得到油状物缬草醚酯和针状结晶乙酰缬草醚酯。

缬草醚酯：油状物，$[\alpha]_D^{20}=+170.2$（0.3，甲醇），元素分析得分子式 $C_{22}H_{30}O_8$，计算值（%）：C 62.54，H 7.16；实验值（%）：C 62.64，H7.78；UV λ_{max}^{MeoH} nm（ε）：202（4109），256（15902），IR ν_{max}^{Nacl} cm^{-1}：2832，2814，1764，1736，1632，1629，1255，1227，1147，1095，^1H NMR（$CDCl_3$）δ：0.90，0.94，0.97，1.00（各3H，s，4×CH_3），2.0（3H，s，$COCH_3$），2.10—2.23（6H，m，CH_2—CH），2.86，3.02（各1H，AB，d，J=4.8 Hz，11—H），3.41（1H，dd，$J_{9,1}$=10Hz，$J_{9,7}$=2.8Hz，9—H），4.63（2H，s，CH_2—O—Ac），5.34(1H，d，$J_{6,7}$=2.8Hz，6—H），5.86（1H，t，$J_{7,9}=J_{7,6}$=2.8 Hz，7—H），5.96（1H，d，$J_{1,9}$=11 Hz，1—H），6.68（1H，s，3—H），以上分析数据与文献[5]值一致，鉴定为缬草醚酯。

乙酰缬草醚酯：经乙醚和环已烷重结晶后，mp 80.5°C，$[\alpha]_D^{20}+162$（0.3，甲醇），质谱测得分子离子峰480，元素分析得分子式$C_{24}H_{32}O_{10}$，计算值(%)：C 59.99，H 6.71；实验值（%）：C 60.04，H 6.87；UV λ_{max}^{MeoH} nm（ε）：202（<4000），256（16，943），IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：与乙酰缬草醚酯标准红外光谱图一致[5]，^1H NMR（$CDCl_3$）δ：0.96（6H，d，J=6.1 Hz，—CH $(CH_3)_2$），1.52（6H，s，—C$(CH_3)_2$—O—），1.97（3H，s，—C$(CH_3)_2$—OCO CH_3），2.06（3H，s，—$OCOCH_3$），2.20（3H，m，—$COCH_2$—CH<），2.88（2H，s，—$COCH_2$—C $(CH_3)_2$—OAc），2.86，3.02（各1H，AB，d，J=4.8 Hz，11—H_2），3.40（1H，dd，$J_{9,1}$=11Hz，J_9=2.8Hz，9—H），4.62，4.75（各1H，AB，d，J=12.3 Hz，10—H_2），5.34（1H，d，$J_{6,7}$=2.8Hz，6—H），5.88（1H，t，$J_{7,9}=J_{7,6}$=2.8 Hz，7—H），5.95（1H，d，$J_{1,9}$=9 Hz，1—H），6.64（1H，s，3—H），MS m/e：M^+ 480，其余碎片为361（15），321（13），258（18），247（19），236（50），176（10），148（20），83（98），以上分析数据与文献[5]值一致，鉴定为乙酰缬草醚酯。

致谢：紫外、红外光谱由我所分析室测定，核磁共振谱由云南大学测定，质谱由昆明植物研究所测定，肿瘤筛选由云南肿瘤研究所进行，心肌缺血实验由北京医学院和我所协作进行，本文又由昆明植物研究所孙汉董副研究员审核，在此表示谢意。

参考文献

〔1〕 王宗玉、钮芳娣，1980：云南植物研究，2（1）：56—61。

〔2〕 张宝恒、戚世祥、齐治、马丽、肖菊英、严宝霞，1984：药学学报，15（8）：43—44。

〔3〕 Bounthanh, C., C. Bergman, J. P. Beck, M. Haag-Berrurier, R. Anton, 1981: *Plant Med.*, 41:21—28.

〔4〕 Eickstede, K. W., and S. Rahman, 1969: *Arzn. Forsch.*, 19: 316—319.

〔5〕 Thies, P. W., 1968: *Tetrahedron*, 24: 313—347.